

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 8 7 1 9 1

(43) 公開日 平成11年(1999)3月30日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 G 9/058

識別記号

F I  
H 0 1 G 9/00 3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 9

OL

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-194121

(22) 出願日 平成10年(1998)7月9日

(31) 優先権主張番号 特願平9-183670

(32) 優先日 平9(1997)7月9日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 平原 聡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 奥山 公平

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 鈴木 光雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシター

(57) 【要約】

【課題】 充放電による電位差が大きく、かつ耐久性のある電気二重層キャパシターを提供する。

【解決手段】 非水溶媒電解液と分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該分極性電極体として、該分極性電極体の自然電位が該電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧と、該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧との中心付近に位置するものを用いることを特徴とする電気二重層キャパシター。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒電解液と両極に分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該分極性電極体として、該分極性電極体の自然電位が該電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧と、該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧との中心付近に位置するものを用いることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項2】 分極性電極体の自然電位をE〔V〕、電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧をa〔V〕、電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧をb〔V〕とするとき、

$(a+b)/2-1.0 \leq E \leq (a+b)/2+0.2$ であることを特徴とする請求項1の電気二重層キャパシター。

【請求項3】 非水溶媒電解液と両極に分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該分極性電極体として、金属及び無機物から選ばれる少なくとも1種以上の物質を添加したものを使用し、かつ、添加する前の分極性電極体の自然電位をE1〔V〕、添加後の自然電位をE2〔V〕、該電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧をa〔V〕及び該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧をb〔V〕とするとき、

①  $E1 > (a+b)/2$  の場合、E2が  $a+b-E1 < E2 < E1$

②  $E1 < (a+b)/2$  の場合、E2が  $a+b-E1 > E2 > E1$

の条件式を満たすことを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項4】 分極性電極体の自然電位が、 $Li/Li^+$ を対極とした場合、1.5V以上2.8V未満である請求項1～3記載の電気二重層キャパシター。

【請求項5】 金属及び無機物から選ばれる少なくとも1種以上の物質を添加する前の分極性電極体が、実質的に炭素質物質及び無機物から選ばれる少なくとも一つ以上の物質より構成されたものである請求項3記載の電気二重層キャパシター。

【請求項6】 分極性電極体が活性炭電極である請求項1～3記載の電気二重層キャパシター。

【請求項7】 該活性炭の比表面積が  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である請求項6記載の電気二重層キャパシター。

【請求項8】 分極性電極体に添加する物質が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む請求項3記載の電気二重層キャパシター。

【請求項9】 分極性電極体に添加する物質が、リチウム元素を含む請求項8記載の電気二重層キャパシター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、充放電サイクル耐久性及び高電圧印加時の耐久性に優れ、かつ大きなエネルギー密度を有する電気二重層キャパシターに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 大電流で充放電できる電気二重層キャパシターは、電気自動車、補助電源等の用途に有望である。そのために、エネルギー密度が高く、急速充放電が可能であり、高電圧印加時の耐久性及び充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシターの実現が望まれている。

【0003】 キャパシターのセルに蓄積されるエネルギーは、 $1/2 \cdot C \cdot V^2$  で算出され、Cはセル当たりの容量(F)、Vはセルに印加可能な電圧(V)である。印加可能電圧Vは、その値の二乗がエネルギーに反映されるため、エネルギー密度の向上にはキャパシターに印加する電圧を上げることが効果的であるが、大きな電圧では電解液の分解が起こる。

【0004】 そのため、従来の電気二重層キャパシターでは使用する電解液の溶媒と溶質の種類にもよるが、単位セルあたりの耐電圧は、非水系電解液の電気二重層キャパシターの場合、約2.4Vであり(特開平7-145001号公報)、2.5V以上の高電圧で使用すると、内部直列抵抗の増加あるいは静電容量の減少が短時間で発生するという問題があった。

【0005】 そこで、正負側の電極、セパレータ、電解液、容器等を詳細に検討し、2.5V～2.8Vの電圧を印加することが試みられている。例えば、フェノール樹脂、石油コークスなどをKOH賦活して得られる活性炭を用いた電極を不活性雰囲気中で熱処理して耐久性を向上させる方法や、原料を選定した結果、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等の焼成品を用いることにより耐久性が向上したこと(特開平8-162375号公報)、キャパシターの集電体に多孔質アルミニウムを用いて耐久性向上を図る手法(特開平8-339941号公報)等が知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこれらの例は、いずれも程度の差こそあれ満足すべきものではなかった。例えば、前述のフェノール樹脂、石油コークスなどをKOH賦活して得られる活性炭を用いた電極を不活性雰囲気中で熱処理する方法では、同時に初期静電容量も小さくなるという問題があった。また、特開平8-162375号公報、特開平8-339941号公報の方法では、根本的には耐久性を改善することはできていないと言ってよい。上記の理由により単位セルあたりの印加電圧は3V以上にすることは事実上不可能であり、エネルギー密度に対する大きな障壁となっていた。

【0007】 印加電圧を3V以上とする手法としては、特開平8-107048号公報に、リチウム箔を接触さ

せてリチウムを吸蔵させた黒鉛を負極に、活性炭を正極に、リチウムイオンを溶質に含んだ電解液を用いたキャパシターがあるが、この負極は分極性電極であり、また電極-電解液間で酸化還元反応を伴うため、耐久性に問題がある。また、負極にリチウムを含有するため、未充電の状態で既に正極（分極性電極）は約3Vであり、記載の実施例のように4.3Vまで電圧を印加した場合の充電による電位変化は1.3V程度となる。従って、キャパシターとして使用した場合のエネルギー密度は通常のキャパシターより小さくなる。こういったことから、正極の充電電位が電解液の分解電圧以下で、しかも充放電による電位差が大きく、例えば3V以上であるような高エネルギー密度の電気二重層キャパシターが求められていた。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、従来考えられていた電解液を分解しにくいものにしたリ、電極の不純物を低減させたりする方法とは全く異なる抜本的な解決方法として、電極の自然電位を任意に調節することにより電解液の酸化又は還元による分解の生じる範囲をギリギリ一杯に使用することができるようになり、その結果、キャパシターの容量は変化していないが、そのエネルギー密度を増やすことができることを見出し本発明に到達した。このような考え方は、酸化還元反応を行うことのないキャパシターでは行われたことが無かった。

【0009】本発明の目的は、充放電可能な電圧をかつてなく大幅に増加させることが可能な、高エネルギー密度を有する電気二重層キャパシターを提供することにある、さらには充放電サイクル耐久性、及び高電圧印加時の耐久性に優れた電気二重層キャパシターを提供することにある。

【0010】即ち、本発明の要旨は非水溶媒電解液と両極に分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該分極性電極体として、該分極性電極体の自然電位が該電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧と、該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧との中心（付近）に位置するものを用いることを特徴とする電気二重層キャパシターに存し、より好ましくは、分極性電極体の自然電位をE[V]、電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧をa[V]、電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧をb[V]とするととき、

$(a+b)/2-1, 0 \leq E \leq (a+b)/2+0.2$ であることを特徴とする前述の電気二重層キャパシターに存する。

【0011】また別の態様によれば、本発明の要旨は非水溶媒電解液と両極に分極性電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、該分極性電極体として、金属及び無機物から選ばれる少なくとも1種以上の物質を添加し

たものを使用し、かつ、添加する前の分極性電極体の自然電位をE1[V]、添加後の自然電位をE2[V]、該電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧をa[V]及び該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧をb[V]とするととき、

①E1>(a+b)/2の場合、E2が  $a+b-E1 < E2 < E1$

②E1<(a+b)/2の場合、E2が  $a+b-E1 > E2 > E1$

10 の条件式を満たすことを特徴とする電気二重層キャパシターに存する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の最大の特徴は、分極性電極体を用いた非水系電解液系電気二重層キャパシターにおいて、該非水系電解液中に電極を浸したときに生じる自然電位を調節した分極性電極体を正極に、より好ましくは正極及び負極に用いることにより、充放電可能な電圧をかつてなく大幅に増加させることが可能となり、高エネルギー密度を有する電気二重層キャパシターを提供できる点にある。また、充電時の電位が電解液の分解電圧を超えることが無いので、充放電サイクル耐久性及び高電圧印加時の耐久性も大幅に改善される。

【0013】まず、最初に原理を説明する。本発明者らの検討によれば、現行の電気二重層キャパシターの耐久性が向上せず、充電可能な電圧が2.8Vと制限があるのは、電気二重層キャパシターの正極、負極の電位変化と電解液の分解電圧との関係にある。電解液の分解電圧は、電解液の溶媒、溶質等によりそれぞれ異なるが、分解しにくいものの代表として、例えば、4級アルキルアンモニウム塩のプロピレンカーボネート溶液の場合、実質的に炭素質物質からなる電極を用いた場合の酸化側の分解開始電圧は4.4V（対Li/Li<sup>+</sup>）付近であると言われている。一方、通常の炭素質電極の自然電位は3V付近（対Li/Li<sup>+</sup>）であるため、充電後の分極による正負極間の電位差が2.8V以上とした場合の酸化側の電位は4.4V（対Li/Li<sup>+</sup>）以上となり、電解液の電気化学的分解が起こると考えられる。その結果、従来の炭素質電極を用いた場合は、その電極液の分解により発生するガス等により容量は低下するため、長時間使用した場合に耐久性に問題があった。つまり原理的には、電気二重層キャパシターに印加できる電圧は、最大でも2.8V程度となり、これ以上の電圧印加は不可能であるためにエネルギー密度の向上には限界があった。

【0014】そこで本発明者等は、分極性電極体として、充電時の電位が、高電位側（酸化側）で電解液の実質的な分解開始電圧が生じる電位までとなるような自然電位を持つ電極を用いることにより、充放電時の電位差を大きくすることが可能となり、従来にない、耐久性に

優れ、しかも印加可能な電圧を大きくしたエネルギー密度の著しく高い電気二重層キャパシターを実現できることを見出した。

【0015】理論的には、分極性電極体として、その自然電位が非水溶媒電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧と、該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧との中心により近いものを用いることにより、同じ電解液を使用した場合の中でも充放電時の電位差を最大にすることが可能となり、しかも耐久性のある電気二重層キャパシターを得ることができると考えられる。しかし実際には、充電時の電位が高電位側（酸化側）の分解開始電圧以上となる時の方が、例えば電解液などの分解によりガスが発生するといった電気二重層キャパシターの性能もしくは耐久性を損なう現象が生じやすく、これに対し、電位が低電位側（還元側）の分解開始電圧以下となる時には、電極の周りに不動態が形成されることにより分解が抑えられる傾向がある。そこで、分極性電極体の自然電位は非水溶媒電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧と、該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧との中心付近、またはそれ以下であることが好ましい。具体的には、分極性電極体の自然電位を  $E$  [V]、電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧を  $a$  [V]、電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧を  $b$  [V] とするとき、

$(a+b)/2-1.0 \leq E \leq (a+b)/2+0.2$  であることが好ましい。

【0016】本発明の分極性電極体としては、自然電位が上記の条件を満たすものであればよく、通常炭素質物質や無機物から選ばれる少なくとも1つ以上の物質より構成されたものが用いられる。また、分極性電極として用いる物質の自然電位が上記の条件を外れている場合には、分極性電極に金属及び無機物から選ばれる少なくとも1つの物質を添加することにより、その自然電位を調節してもよい。

【0017】このように物質を添加することにより分極性電極の自然電位を調節する場合には、分極性電極体として、金属及び無機物から選ばれる少なくとも1種以上の物質を添加したものを使用し、かつ、添加する前の分極性電極体の自然電位を  $E_1$  [V]、添加後の自然電位を  $E_2$  [V]、該電解液の酸化側もしくは高電位側の実質的な分解開始電圧を  $a$  [V] 及び該電解液の還元側もしくは低電位側の実質的な分解開始電圧を  $b$  [V] とするとき、

①  $E_1 > (a+b)/2$  の場合、 $E_2$  が  $a+b-E_1 < E_2 < E_1$

②  $E_1 < (a+b)/2$  の場合、 $E_2$  が  $a+b-E_1 > E_2 > E_1$

の条件式を満たすように行う。

【0018】電解液の分解開始電圧はサイクリックボル

タンメトリーのような通常の電気化学的手法により測定される。本発明においては酸化還元電流が極めて小さい領域（例えば、サイクリックボルタンメトリー法で  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  以下の領域）を越える場合に電解液が実質的に分解を開始すると考え、この電圧を電解液の実質的な分解開始電圧とする。温度等の測定条件により一概には言えないが、後述する代表的な非水系電解液の場合、室温から  $70^\circ\text{C}$  での実質的な分解開始電圧は、酸化側で  $4.2 \text{ V} \sim 4.5 \text{ V}$ （対  $\text{Li/Li}^+$ ）、還元側で  $0.1 \text{ V} \sim 0.2 \text{ V}$ （対  $\text{Li/Li}^+$ ）程度である。

【0019】分極性電極体の自然電位の測定も、通常の電気化学的手法を用いて行われる。非水系での電位測定は、水溶液での標準水素電極のような電位基準は厳密には定義されていないが、実際には、銀-塩化銀電極、白金電極、リチウム電極等の電極を用いて一般に広く行われている。本発明においても同様な方法で測定可能である。例えば、非水系電解液の実質的な分解開始電圧が上述の通りとすると、分極性電極の自然電位は、 $1.5 \text{ V}$  以上  $2.8 \text{ V}$  未満（対  $\text{Li/Li}^+$ ）が好ましく、 $1.7 \text{ V}$  以上  $2.7 \text{ V}$  未満（対  $\text{Li/Li}^+$ ）が更に好ましい。具体的には、電解液として4級アルキルアンモニウム塩のプロピレンカーボネート溶液を用い、分極性電極体として自然電位を  $2.3 \text{ V}$  付近に調節した炭素質電極を用いた電気二重層キャパシターの場合、約  $4 \text{ V}$  の大きな電圧を印加しても電解液の酸化側の分解開始電圧以下となり、高い電圧でも電解液の分解が起こらず、充放電サイクル耐久性、及び高電圧印加時の耐久性も大幅に改善される。また、印加可能な電圧が従来の  $2.8 \text{ V}$  から約  $4 \text{ V}$  に増加したことにより、電気二重層キャパシターの使用可能な最大エネルギー密度は、従来の約  $2 \sim 6$  倍と大幅に増加する。従って、電気自動車等の電源に使用される高エネルギー密度かつ耐久性が要求される電気二重層キャパシターとして、その実用的価値は顕著である。

【0020】金属、無機物から選ばれる少なくとも1つの以上の物質を添加する前の分極性電極については、実質的に炭素質物質及び無機物から選ばれる少なくとも1つ以上の物質より構成されたものが好ましい。炭素質物質としては、活性炭、活性炭植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、あるいはそれらを熱分解した石炭および石油系のタール及びピッチ、石油コークス、石炭コークス、タールピッチを紡糸した繊維、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、無煙炭、流動性コークスメソカーボンマイクロビーズ、カーボンブラック、微小黒鉛繊維、カーボンアエロゲル、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリロニトリル、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ、フラーレン、カーボンナノチューブ等を用いることができる。無機物としては、

ルテニウム酸化物、白金酸化物、オスミウム酸化物、イリジウム酸化物、スズ酸化物、マンガン酸化物、チタン酸化物、バナジウム酸化物、クロム酸化物、ストロンチウム酸化物、タングステン酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、亜鉛酸化物、カドミウム酸化物、銅酸化物、鉄酸化物、ニオブ酸化物、モリブデン酸化物、レニウム酸化物、ロジウム酸化物、リチウム酸化物、希土類酸化物、ルテニウム複合酸化物、白金複合酸化物、オスミウム複合酸化物、イリジウム複合酸化物、スズ複合酸化物、マンガン複合酸化物、チタン複合酸化物、バナジウム複合酸化物、クロム複合酸化物、ストロンチウム複合酸化物、タングステン複合酸化物、コバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物、亜鉛複合酸化物、カドミウム複合酸化物、銅複合酸化物、鉄複合酸化物、ニオブ複合酸化物、モリブデン複合酸化物、レニウム複合酸化物、ロジウム複合酸化物、リチウム複合酸化物、希土類複合酸化物、から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物または金属複合酸化物からなる半導体酸化物あるいは導電性酸化物を用いることができる。これらの中でも、特に、該炭素質物質には電気化学的及び化学的に比較的安定でかつ電気二重層容量を発現するための固-液界面の多い活性炭を用いることがより好ましい。

【0021】分極性電極体の自然電位が添加により変化すれば、添加する物質は特に問わない。添加する物質としては、金属、無機物から選ばれる少なくとも1つ以上を用いればよい。無機物については、ルテニウム酸化物、白金酸化物、オスミウム酸化物、イリジウム酸化物、スズ酸化物、マンガン酸化物、チタン酸化物、バナジウム酸化物、クロム酸化物、ストロンチウム酸化物、タングステン酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、亜鉛酸化物、カドミウム酸化物、銅酸化物、鉄酸化物、ニオブ酸化物、モリブデン酸化物、レニウム酸化物、ロジウム酸化物、リチウム酸化物、希土類酸化物、ルテニウム複合酸化物、白金複合酸化物、オスミウム複合酸化物、イリジウム複合酸化物、スズ複合酸化物、マンガン複合酸化物、チタン複合酸化物、バナジウム複合酸化物、クロム複合酸化物、ストロンチウム複合酸化物、タングステン複合酸化物、コバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物、亜鉛複合酸化物、カドミウム複合酸化物、銅複合酸化物、鉄複合酸化物、ニオブ複合酸化物、モリブデン複合酸化物、レニウム複合酸化物、ロジウム複合酸化物、リチウム複合酸化物、希土類複合酸化物、から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物または複合酸化物からなる半導体酸化物あるいは導電性酸化物を用いることも可能であるが、金属を用いるのが簡便でより効果的である。金属及び無機物の状態については、イオン化していてもそうでなくても、電極体の自然電位が変化すれば特に問わない。自然電位を下げる場合には卑な金属を、自然電位を上げる場合には貴な金属を添加すればよい。例えば、現行の電解液では自然電位を

下げるほうが効果的であり、この場合の添加物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、イットリウム、ネオジム等の希土類金属またはこれらの金属を含む物質等を用いることができ、中でもアルカリ金属元素を含む物質が好ましく、特に非常に卑な電位を示すリチウム元素を含む物質がより好ましい。

【0022】分極性電極が実質的に炭素質物質である場合、自然電位を下げる場合には、炭素中へ吸蔵されやすいリチウム、カリウム等の卑な電位をもつ金属が好適に用いられる。これらの金属を、特に限定するものではないが、電気化学的手法、化学的手法、物理的手法等により電極体に添加することが可能である。例えば、簡便な方法の一つとして、正極側に非常に卑な電位をもつ金属リチウムまたはリチウムを含む物質からなるリチウム含有電極、負極側に炭素電極、セパレータ及び非水系電解液で構成される電気化学セルを短縮させることにより炭素電極中にリチウムを添加することができる。

【0023】また、炭素骨格中に、ホウ素、窒素、酸素等のヘテロ原子を導入したり、また、アミノ基、カルボキシル基、フェノール基、カルボニル基、スルホン基等の表面官能基を炭素中に導入することにより自然電位を調節することも考えられるが、上述のように金属を添加して自然電位を調節するほうがより効果的である。

【0024】金属等を添加する前の炭素質物質の電極には、電気二重層キャパシターを大容量とするために比表面積の大きな活性炭を用いるのが好ましい。活性炭の比表面積が大きすぎると嵩密度が低下してエネルギー密度が低下するので、 $200 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$  が好ましく、さらに好ましくは  $300 \sim 2300 \text{ m}^2/\text{g}$  である。活性炭の原料としては、植物系の木材、のこず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、あるいはそれらを熱分解した石炭および石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用である。これらの原料を炭化後、賦活するが、賦活法は、ガス賦活と薬品賦活に大別される。ガス賦活法は、薬品賦活が化学的な活性化であるのに対して、物理的な活性化ともいわれ、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させて、活性炭が得られる。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水および酸化反応により活性炭を得る方法である。使用される薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等

がある。活性炭の製法に関しては、上記に各種あげたが、特に問わない。活性炭の形状は、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。これらの活性炭のうち、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから、特に好ましい。

【0025】賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気下で、500～2500℃、好ましくは700～1500℃で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させても良い。さらに、アンモニア、水素、水蒸気、二酸化炭素、酸素及び空気を含むガス中で活性炭を加熱処理することにより炭素骨格中に水素、酸素、窒素等のヘテロ原子を導入したり、表面官能基を導入して、自然電位を制御してもよい。

【0026】活性炭粉末の粒子径は、平均粒子径が3～40μm程度が好ましい。平均粒径40μmを越えると、バインダーの配合量を少なくできるが活性炭粒子内への電解液の含浸性が低下する等の要因により、電気二重層キャパシターの内部抵抗が増加する。平均粒径が3μm未満では、充分な成型体強度を得るにはバインダーを約70重量%以上配合する必要がある、電気二重層キャパシターの容量が低下する。粒状の活性炭の場合、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30μm以下が好ましい。

【0027】活性炭を主体とする分極性電極は、活性炭、導電剤とバインダーから構成される。分極性電極は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、活性炭とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、導電剤、バインダーを用いず、活性炭のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0028】分極性電極に用いられる導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の5～50%、特には10～30%程度が好ましい。

【0029】バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、

ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも1種類以上用いるのが好ましい。集電体は電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。

【0030】印加可能な電圧が大きく、エネルギー密度の大きなキャパシターを得るため、電解液は非水系電解液とする。非水系電解液の溶質は特に限定するものではないが、 $R_4N^+$ 、 $R_4P^+$ （ただし、 $R$ は $C_nH_{2n+1}$ で示されるアルキル基）、トリエチルメチルアンモニウムイオン等なる第4級オニウムカチオン及び、リチウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属カチオンと、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、または $CF_3SO_3^-$ なるアニオンとを組み合わせた塩を使用するのが好ましい。これらの塩の非水系電解液中の濃度は電気二重層キャパシターの特性が十分引き出せるように、0.1～2.5モル/リットル、特に、0.3～2.0モル/リットルが好ましい。また、非水系電解液の溶媒は特に限定するものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、N-メチルオキサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、及びトリメチルスルホキシドから選ばれる1種類以上からなる有機溶媒が好ましい。電気化学的及び化学的安定性、電気伝導性に優れる点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、γ-ブチロラクトンから選ばれる1種類以上の有機溶媒が特に好ましい。高い耐電圧が得られるように、非水系電解液中の水分は200ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。尚、ポリエチレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-ポリ酢酸ビニル共重合体、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリ-1,5-ジアミノアントキノ、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン等の高分子を上述の非水系電解液と混合して得られる高分子電解質を含有する電気二重層キャパシターも本発明に包含される。

#### 【0031】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例で説明するが、本発明は以下の実施例により限定されない。

（実施例1）KOH賦活処理して得られた石炭系活性炭粉末（比表面積2270m<sup>2</sup>/g、平均粒子径10μm）80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混



練した後、日本分光製鋳削成型器を用い、油圧プレスで直径10mm、厚さ0.5mmとなるように50kg重/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形して円盤状の成型体を得た。この成型体を0.1torr以下の真空中、300℃で3時間乾燥し電極体とした。得た活性炭を主とする電極体を用い、図1に示すようなコイン型セルの組立をアルゴン雰囲気中で実施した。正極2として活性炭電極体に1mol/リットルの濃度のLiBF<sub>4</sub>のプロピレンカーボネート溶液を十分に含浸させた後、ステンレス製ケース1の内底に接着した。さらに、上述のLiBF<sub>4</sub>のプロピレンカーボネート溶液をケース1内に注いだ後、その上に三菱化学(株)製のポリエチレン製セパレータ3、ポリプロピレン製ガスケット4、及び負極5として直径10mm、厚さ0.5mmの金属リチウムを、さらにステンレス製上蓋6を重ねた後、コイン型容器セルをかため封じた。

【0032】活性炭電極の自然電位を下げるため、短絡処理によりリチウムを活性炭電極にドーブした。具体的には、得たコイン型セルのケース1(正極側)と上蓋6(負極側)にそれぞれリード線を約10秒間接触させてコイン型セルを短絡させた。短絡後の正極-負極間の電位差を電圧計で測定したところ2.47V(対Li/Li<sup>+</sup>)を示し、これを正極側のリチウムドーブ後の活性炭電極の自然電位(対Li/Li<sup>+</sup>)とした。次にこのコイン型セルに、北斗電工製充放電装置「HJ-201B」を用いて1.16mAの定電流で50分間充電した後の電位は4.06Vであった。

【0033】(比較例1)実施例1において、リチウム極と活性炭電極の短絡処理を実施しない他は、実施例1と同様にして組み立てたコイン型セルの自然電位は2.99V(対Li/Li<sup>+</sup>)であり、また、1.16mAの定電流で50分間充電した後の電位は4.56Vであった。この充電後の電位は電解液の正極側での分解電圧(約4.4V)を越える値であった。実施例1、比較例1より、本発明のキャパシターは従来品と比べ、エネルギー密度を高められることが判る。

【0034】(実施例2)実施例1と同様にして短絡処理により自然電位を下げたコインセルを作製した後、これをアルゴン中で分解し、正極側の活性炭成型体のみ取り出した。上述の操作を繰り返し自然電位が約2.5V(体Li/Li<sup>+</sup>)の活性炭成型体を2枚得た。次に、この2枚の成型体に1mol/リットルの濃度の(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>のプロピレンカーボネート溶液を十分に含浸させたものを各々正極2、負極5とし、セパレータを両極間に配置して上述と同様にコイン型セルを組立て、図2に示すような電気二重層キャパシターを得た。得た電気二重層キャパシターに、室温下で2.8Vの電

圧を1時間印加した後、1.16mAで定電流放電して求めた初期の静電容量は、1.24Fであった。電圧印加条件下におけるキャパシターの長期的な作動信頼性を加速的に評価するため、このキャパシターを70℃の恒温槽に入れて2.8Vの電圧を印加し、500時間経過後の静電容量を求めたところ、1.22Fとなり容量の劣化は殆どなかった。

【0035】(比較例2)実施例2において、比較例1の短絡処理がされていない活性炭電極を用いた以外は実施例2と同様に電気二重層キャパシターを組み立てた。得た電気二重層キャパシターの初期の静電容量は1.23Fであった。加速評価後の静電容量は1.00Fとなり大幅に容量の劣化が見られた。

【0036】(実施例3)実施例2と同様にして作製した電気二重層キャパシターに室温下で4.0Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAで定電流放電して求めた初期の静電容量は、1.28Fであった。さらに、同条件で50回充放電を繰り返した後の静電容量は1.27Fを示し、高い電圧を繰り返し印加しても容量劣化は殆ど見られず、エネルギー密度が大きく、かつサイクル繰り返し特性に優れた電気二重層キャパシターを得た。

【0037】(比較例3)実施例3において、比較例2と同様にして作製した電気二重層キャパシターを使用した以外は、実施例3と同様に評価した。4.0V電圧印加した後の初期の静電容量は、1.26Fであり、50回繰り返しした後の静電容量は0.90Fを示した。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明により、従来より最大容量が大きく、劣化の少ないキャパシターを提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

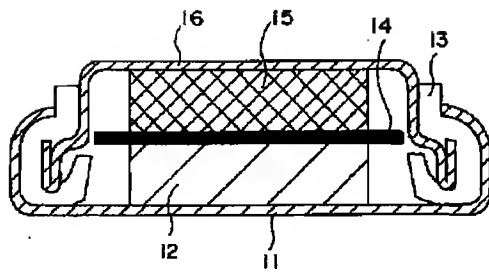
【図1】本発明の実施例1で、電極へのリチウムドーブに用いたコインセルの説明図である。

【図2】本発明の実施例で用いたキャパシタの模式図である。

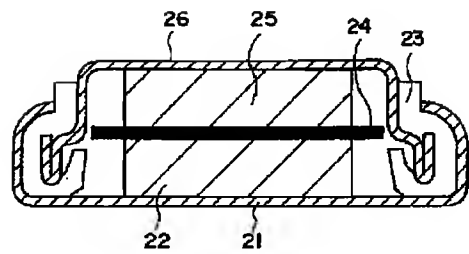
#### 【符号の説明】

- 11 ステンレス製容器のケース
- 12 活性炭成型体(正極)
- 13 ガスケット
- 14 セパレータ
- 15 リチウム金属(負極)
- 16 ステンレス製容器の上蓋
- 21 ステンレス製容器のケース
- 22 活性炭成型体
- 23 ガスケット
- 24 セパレータ
- 25 活性炭成型体
- 26 ステンレス製容器の上蓋

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 松浦 一志  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内